

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИФЕНИЛА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М.М. Чернова, П.П. Минаев

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Пимерзин

Самарский государственный технический университет

443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская 133, [rita.chernova2016@yandex.ru](mailto:rita.chernova2016@yandex.ru)

Необходимость сокращения выбросов  $\text{CO}_2$  и нивелирования неритмичности работы крупных потребителей энергии направляет преобразование действующей энергетической системы в направлении большей устойчивости с опорой на возобновляемые источники энергии. В этом процессе водород в качестве энергоносителя приобретает все большее значение. Физико-химические свойства водорода, а именно газообразное состояние при нормальных условиях, отсутствие запаха, горючесть и взрывоопасность, препятствуют его внедрению в современную топливно-энергетическую систему. Актуальным способом применения водорода является его использование в форме органических соединений, так называемых жидких органических носителях водорода. Аккумулирование водорода в органических носителях основано на протекании обратимых реакций гидрирования-дегидрирования [1, 2].

Главной проблемой при реализации систем аккумулирования водорода на основе ненасыщенных органических соединений является разработка дешевых и эффективных катализаторов, ускоряющих реакции гидрирования-дегидрирования [3].

В качестве носителя водорода в настоящей работе рассматривалась система дифенил-дициклогексил, для которой водородная емкость равна 7,3 % мас. или 64,2 г  $\text{H}_2$ /л. Практическая задача, которая решалась в исследовании – синтез никелевых катализаторов на различных носителях, определение оптимального содержания металла и изучение каталитической активности синтезированных образцов в реакциях гидрирования-дегидрирования дифенила.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки по влагоемкости водным раствором гексагидрата нитрата никеля (II). В качестве носителей катализаторов использовали  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и SBA-15. Пропитанные образцы выдерживали в течение суток при комнатной температуре, а затем сушили (при 80, 110 °С по 2 часа) и прокаливали (при 450 °С 4 часа) в атмосфере воздуха. Восстановление катализаторов прово-

дили в токе водорода при 400 °С в течение 2 ч.

Образцы с содержанием Ni 6, 12 и 24 % мас. были исследованы методами температурно-программируемого восстановления, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

Активность синтезированных катализаторов определяли на проточной каталитической установке с микрореактором при температурах 60–110 °С, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья 2–10 ч<sup>-1</sup> и кратности водород:сырье 1500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В качестве модельной смеси использовали раствор дифенила в гептане.

При испытании никелевых катализаторов было установлено, что при увеличении содержания никеля конверсия дифенила растет, при прочих равных условиях. Константы скорости реакции гидрирования, рассчитанные для образца, содержащего 12 % мас. никеля, оказались выше, чем константы скорости, полученные для двух других катализаторов во всем исследуемом диапазоне температур, что говорит о более эффективной работе нанесенного металла.

Определив оптимальный состав катализатора гидрирования, были синтезированы и испытаны образцы, нанесенные на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и SBA-15. Активность полученных катализаторов уменьшалась в ряду 12 Ni/SBA-15 > 12 Ni/ $\text{SiO}_2$  >> 12 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Константы скорости, рассчитанные при 80 °С для 12 Ni/SBA-15 и 12 Ni/ $\text{SiO}_2$  оказались близкими по значению (1,68 с<sup>-1</sup> и 1,39 с<sup>-1</sup> соответственно). Катализатор 12 Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  проявлял наименьшую активность даже при повышенных температурах, конверсия дифенила составляла не более 35%.

Согласно данным ПЭМ ВР, никель, нанесенный на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладал высокой дисперсностью, средний размер частиц составлял менее 6 нм. Катализатор 12 Ni/ $\text{SiO}_2$  имел однородное распределение частиц, средний размер которых составляет 7,4 нм. Образец 12 Ni/SBA-15 характеризовался неравномерным распределением частиц. Только 63 % всех видимых частиц располагались в порах носителя.

## Список литературы

1. Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // *Accounts of Chemical Research*, 2017.– V.50.– №1.– P.74–85.
2. Hea T., Peia Q., Chena P. // *Journal of Energy Chemistry*, 2015.– №24.– P.587–594.
3. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. *Введение в водородную энергетику*.– М.: Энергоатомиздат, 1984.– 264с.

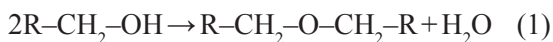
## ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ИЗ СПИРТОВ ФРАКЦИИ C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub>

И.Д. Чужайкин, В.О. Кудюрова, И.А. Кораблев  
Научный руководитель – к.х.н., доцент М.Е. Федосова

Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева  
Дзержинский политехнический институт  
606026, Россия, г. Дзержинск, ул. Гайдара 49, chujaikin@yandex.ru.

Простые эфиры имеют достаточно широкий спектр применения: от косметики до компонентов моторных масел. Одной из перспективных сфер потребления является использование простых эфиров в качестве многофункциональных присадок к дизельному топливу.

Известно несколько способов получения простых эфиров. Самым легко осуществимым является межмолекулярная дегидратация спиртов (1).



где  $R = C_5-C_8$ .

Предлагается получать простые эфиры из первичных спиртов C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> на цеолите Y и использовать их в качестве топливного компонента. С целью выяснения основных закономерностей протекания процесса и определения оптималь-

ных условий синтеза варьировались содержание катализатора, температура и наличие растворителя.

Эксперимент проводился в металлическом реакторе с рубашкой работающего по типу реактора смешения периодического действия. Исходные спирты и катализатор загружали в реактор и нагревали до заданной опытным путем температуры. Содержание симметричных простых эфиров в реакционной массе определяли методом газовой хроматографии.

В результате анализа полученных данных (рис. 1.) было выявлено, что наиболее благоприятными условиями для максимального выхода простых симметричных эфиров, полученных из спиртов фракции C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> на цеолите Y, является содержание катализатора 100 г/л и температура синтеза 180 °С.

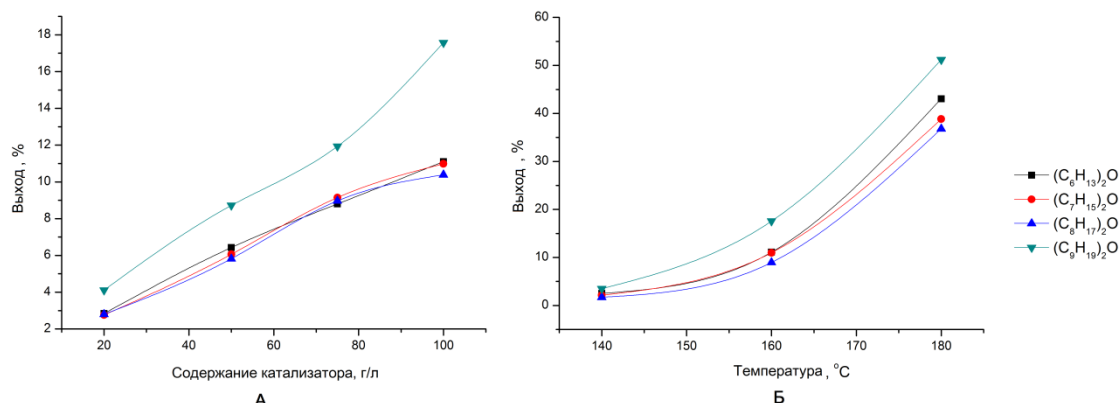


Рис. 1. Зависимость выхода простых симметричных эфиров от содержания катализатора (А) и температуры синтеза (Б)